

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-330731

(43)Date of publication of application : 22.12.1997

(51)Int.Cl.

H01M 8/06  
C01B 31/20  
// B01D 53/04  
C07C273/10

(21)Application number : 08-166449

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.06.1996

(72)Inventor : HOSONUMA AKIRA

(30)Priority

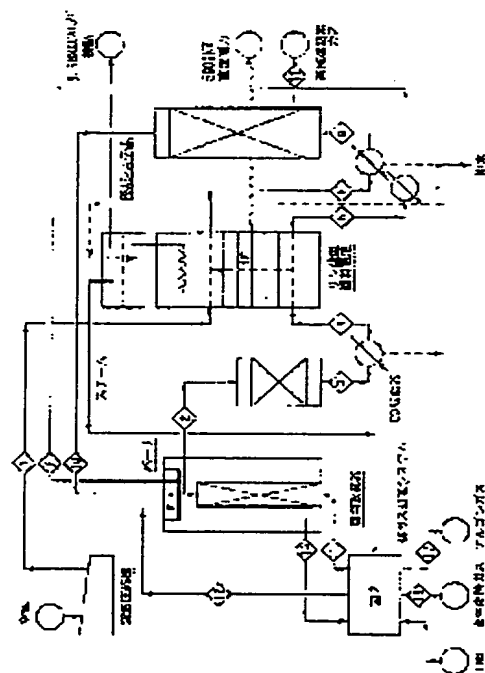
Priority number : 08 89768 Priority date : 11.04.1996 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR RECOVERING AND FIXING CARBON DIOXIDE GAS, NITROGEN GAS AND ARGON GAS IN FUEL CELL POWER GENERATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To separate and fix all the carbon component in spent fossil fuel as carbon dioxide gas, and recover by-produced high purity nitrogen and argon gas by utilizing the maximum energy-saved generation by fuel cell generation.

SOLUTION: A fuel cell is operated at a prescribed temperature and pressure, and the exhaust air of the cell air electrode is subjected to a pressure swing at a prescribed ratio by a PSA device. The exhaust fuel 5 and exhaust air 8 leaving the cell are cooled to separate moisture 6, 9, and then introduced to a reformer combustion burner and a PSA oxygen separating device, respectively. Since the adsorbent of the oxygen PSA hardly adsorbs Ar gas, Ar gas is condensed in the taken oxygen product at substantially the same recovering ratio as oxygen. The nitrogen product leaving the PSA is pressurized and supplied to the outside, and the oxygen side is heat-exchanged within the process together with the exhaust fuel of the fuel cell, and introduced to the burner of a reformer after the temperature is raised. On the heating side of the reformer, a fuel electrode outlet fluid 6 from which the moisture is separated is substantially stoichiometrically burnt with an oxygen side fluid 10 as oxidizing agent. The carbon dioxide gas in this exhaust gas is supplied to an urea and ammonia synthesizing factory.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.12.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-330731

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/06			H 0 1 M 8/06	S
				B
C 0 1 B 31/20			C 0 1 B 31/20	B
// B 0 1 D 53/04			B 0 1 D 53/04	B
C 0 7 C 273/10		9451-4H	C 0 7 C 273/10	
審査請求 有 請求項の数7 O L (全 16 頁)				

(21)出願番号 特願平8-166449

(22)出願日 平成8年(1996)6月26日

(31)優先権主張番号 特願平8-89768

(32)優先日 平8(1996)4月11日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 細沼 明

東京都千代田区霞ヶ関三丁目2番5号 三

井東圧化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

(54)【発明の名称】 燃料電池発電における炭酸ガス、窒素ガス及びアルゴンガスの回収、固定方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、現在最高の発電効率を持つ燃料電池発電技術を使用し、最少の炭酸ガス発生で発電した上、発生炭酸ガスを全量回収し、同時に窒素ガス、アルゴンガスも高純度に分離、回収する手段及び回収炭酸ガス処理の1方法を提供する。

【解決手段】 燃料電池発電は、火力発電と異なり燃料と空気の混合燃焼反応を伴わず、改質された燃料と空気が、別々に燃料電池の電極に導入されて電力を発生させる。この特徴を利用し、空気極側出口の窒素濃縮ガスから残存酸素を分離して高純度窒素ガスを製造し、燃料極出口の未反応燃料をその分離した酸素により燃料改質器で酸素富化燃焼させて熱源とし、その結果得られる炭酸ガスとアルゴンの混合物から全炭酸ガスを固定すると共に、高純度アルゴンガス製品をも製造する。また回収炭酸ガスを高純度窒素ガスと共にアンモニア、尿素工場で尿素として合成活用する例も紹介する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料を改質器によって水素主体ガスに改質し、この水素主体混合ガスと、別に導入された空気を別々の電極に導入することによって、空気中の酸素分と改質ガス中の水素分のみを反応させて電力を発生させる燃料電池発電において、電力発生と同時に得られる空気極側流体である窒素濃縮ガスを分離装置に導入して酸素と窒素を分離し、一方、前記燃料電池で電力発生と同時に得られる燃料極側流体である濃縮炭酸ガス中の未反応燃料と、前記空気極出口流体から分離された酸素とを酸素富化燃焼させて改質器の熱源とし、該酸素富化燃焼生成物として、炭酸ガス、水蒸気、アルゴンガス及び少量の窒素の混合ガスを得、この混合ガスから水蒸気分を冷却、除去して、炭酸ガスとアルゴンガス及び少量の窒素の混合ガスをとりだし、この混合ガスから炭酸ガスのみを液化又は分離する方法により炭酸ガスを固定し、同時に高純度アルゴンガスを分離する燃料電池発電における炭酸ガス、窒素ガス及びアルゴンガスの分離、固定方法。

【請求項2】 空気極側流体である窒素濃縮ガスの分離装置が圧力スウィング分離法（PSA方式分離法）である請求項1記載の炭酸ガス、窒素ガス及びアルゴンガスの分離、固定方法。

【請求項3】 空気極側流体である窒素濃縮ガスの分離を酸素PSA法で行う請求項2記載の炭酸ガス、窒素ガス及びアルゴンガスの分離、固定方法。

【請求項4】 空気極側流体である窒素濃縮ガスの分離を窒素PSA法で行う請求項2記載の炭酸ガス、窒素ガス及びアルゴンガスの分離、固定方法。

【請求項5】 空気極側流体である窒素濃縮ガスの分離を窒素PSA法で高純度窒素を得、分離された酸素を含むガスをさらに酸素PSA法で酸素分離する請求項4記載の炭酸ガス、窒素ガス及びアルゴンガスの分離固定方法。

【請求項6】 空気極側流体である窒素濃縮ガスに別途空気を加えた後、窒素と酸素の分離を行う請求項1～5いずれか記載の炭酸ガス、窒素ガス及びアルゴンガスの分離、固定方法。

【請求項7】 燃料を改質器によって水素主体ガスに改質し、この水素主体混合ガスと、別に導入された空気を別々の電極に導入することによって、空気中の酸素分と改質ガス中の水素分のみを反応させて電力を発生させる燃料電池発電において、電力発生と同時に得られる空気極側流体である窒素濃縮ガスを分離装置に導入して酸素と窒素を分離し、分離された窒素分は高純度窒素製品として取り出し、一方、前記燃料電池で電力発生と同時に得られる燃料極側流体である濃縮炭酸ガス中の未反応燃料と、前記空気極出口流体から分離された酸素を含むガスと空気から分離された酸素とを酸素富化燃焼させて改質器の熱源とし、該酸素富化燃焼生成物として、炭酸ガ

ス、水蒸気、アルゴンガス及び少量の窒素の混合ガスを得、この混合ガスから水蒸気分を冷却、除去して、炭酸ガスとアルゴンガス及び少量の窒素の混合ガスをとりだし、前記分離された高純度窒素分はアンモニア合成工場でアンモニア合成原料として使用し、前記分離、固定された炭酸ガスを前記合成アンモニアと共に尿素工場に送り、アンモニア工場の改質器生成炭酸ガスと燃料電池側で固定された炭酸ガスを尿素として固定する、燃料電池発電における炭酸ガスの固定方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、地球温暖化物質の主体である炭酸ガスの分離、回収、固定技術に属するが、それだけにとどまらず、有用なエネルギーまた物質製造に関して、それらの製造工業において、同一価値の産出をより少ない炭酸ガス発生で行う省エネルギー技術分野にも属する。有用なエネルギーまた物質をより少ないエネルギー使用（最大効率）で製造することにより、その工程で発生する炭酸ガスを極力少量に抑えた上で、かつ発生する炭酸ガスをより少ないエネルギー使用（最大効率）で分離、固定し、炭酸ガス固定に要する費用を最小化し、経済的に成立し得る工業としての目的を達成しようとするものである。

## 【0002】

【従来の技術】炭酸ガスを分離し固定する技術としては、大きく分類すれば生産設備の中で行うか、または空气中に拡散してから行うかに分かれるが、後者の手段は数百PPM程度に濃度が減少するから実用的でない。従って、炭酸ガスを発生する装置、設備中で最も効率的な方法で分離、回収するのが望ましく、特に発電設備、化学工場等の大容量の設備で行うのがよい。これらの工場で炭酸ガスを分離し固定する技術として従来考えられており、現在も技術的検討が行われている技術としては、  
・吸収分離技術（化学的または物理的吸収）  
・吸着分離技術（ゼオライト、活性炭等による吸着）  
・膜分離技術（非多孔質膜、多孔質膜、液膜等）  
・深冷分離技術（蒸留等の液化）  
・晶析分離技術（ドライアイス、クラスレート等）  
などがあり、すべて発生源に於ける処理方法である。

【0003】しかし、通常の炭酸ガス発生源である炭化水素燃料の燃焼工程から得られる炭酸ガス濃度は10%程度であり、これらの技術で分離、固定するのは容易ではない。一方、如何に炭酸ガスの発生を抑えるかを目的とする省エネルギー技術も従来から色々と考えられているが、例えば熱機関を使う火力発電所等では理論上の効率上限があり、工場内でのエネルギーの損失を極力最小化する以上には特に方法がない。また、省エネルギー技術として太陽熱、風力、波等の自然エネルギーを使用する案は、現在のところ経済上は到底成立し得ない状況にある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】産業革命以来、人類は人工的にエネルギーを産出しその産出エネルギーを使用して、さまざまな有用物質を製造し文化を発展させてきた。しかし、その代償として地球地下に埋蔵された化石燃料資源を大量に採掘し、これらをエネルギー産出のため主として燃焼反応に使用したため、化石燃料中の炭素分をすべて炭酸ガスとして大気中に放出することとなった。その結果として、炭酸ガスの温室効果により、もし何も対策を講じなかった場合、西暦2100年には地球規模の平均気温は約2℃の上昇、および海面は約50cmの上昇が予想されている（国際機関「気候変動に関する政府間パネル」（IPCC）の1995年末報告書）。また、1992年ブラジルで結ばれた地球温暖化防止条約で、「2000年に温室効果ガスの排出量を1990年レベルで安定化する」ことになっているが、その達成は危ぶまれている。

【0005】この課題を解決するには以下の事を考える必要がある。

1. 如何にして炭酸ガスの発生量を減らすか。
2. 発生してしまった炭酸ガスを如何にして分離、回収するか。

3. 分離、回収された炭酸ガスを如何に処理するか。

第1項は、いわゆる省エネルギー技術でありこれだけで課題を解決できるなら理想的である。第2項は、第1項での努力がなされた上で、発生した炭酸ガスをその発生源で分離、回収、固定しこれを地球大気圏に拡散させないための技術である。第3項は第2項で固定された炭酸ガスの処理方法に関する技術であり、再び大気圏に拡散させないためには、地球環境に悪影響がないように廃棄するか、または固定された炭酸ガスを有用物質に変換するかを考えなければならない。

【0006】本発明では、上記の第1項と第2項及び第3項を経済条件も考慮にいれながら解決するのが課題である。なお、上記第3項の炭酸ガスの処理に関する技術は未だ研究途上にあり、地球環境に悪影響がない様に廃棄する方法として、深度地下廃棄、また2000m以上の海底にクラスレートの形で廃棄して拡散しないようにする方法、また電解生成水素との反応により炭酸ガスをメタノール燃料に変換する方法等が検討されている。しかしいずれにしろ、発生した炭酸ガスがその発生源で分離、回収、固定されていなければこれらの処理技術を適用することができない。従って、上記の第1項と第2項を解決するのがまずは先決であり、もしすでに固定されて貯蔵されている炭酸ガスを安全に廃棄する方法が発見できればそれを適用しながら、有用物質に変換する経済的手段を模索するのが順序である。本発明では、炭酸ガスの効率的固定を主目的としているが、その工程で炭酸ガスの他、高純度窒素ガス及び高純度アルゴンガスが製造できるから、これをアンモニア合成の原料としてアン

モニアプラントへ導入し、合成されたアンモニアで固定された炭酸ガスを尿素として回収することもできる。これは上記第3項の炭酸ガス処理の一方法である。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明では、発電プラントに関して、前記第1項と第2項の課題を解決するため、燃料電池発電による最大の省エネルギー発電、及びその発電方法の特徴を最大に利用して、使用された化石燃料中の炭素分をすべて炭酸ガスとして分離、固定し、またその過程で副産する高純度窒素ガス、高純度アルゴンガスを付加製品として回収し、発電コストを引き下げると共に、高純度炭酸ガス、高純度窒素ガス、高純度アルゴンガスをそれぞれ単独に製造する従来の方法に比較して、全体的に地球環境に放出される炭酸ガスを減少せようとする。

【0008】このようにして、本発明では炭酸ガスの分離、固定という目標を達成するだけにとどまらず、有用な工業製品をそれぞれ個別に製造する従来のやり方に比較して、炭酸ガスの発生量を抑制し、しかもできるだけその目標達成にかかるコストの引き下げ、すなわち全体的費用を最小化する手段を提供する。また本発明により固定された炭酸ガスの一処理手段として、本発明で同時に得られる高純度窒素ガスと共に、アンモニア合成を経て尿素として回収処理し、アンモニアプラント側の合理化と炭酸ガス処理を同時に行う方法も提供する。

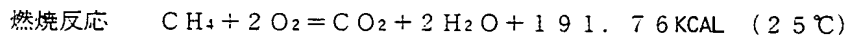
【0009】まず、燃料電池発電方式には、燐酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池の3種類が考えられているが、このうち燐酸型燃料電池は実用の域にあり、現在でも最大11MWの発電プラントを含め、種々のプラントが稼働している。ただ現状では、プラント建設費の高さによる電力コストの高さが一般の火力発電方式や原子力発電方式と対等に競争できない原因となっている。しかし、この発電方式では、一般の熱機関を使用する発電方式が約38%程度の熱効率を限度とするのに比べて、それより数%高い42%~45%程度の熱効率を達成できる。しかも燃料電池本体で電力に変換されなかった自由エネルギーは、たとえば燐酸型燃料電池では、約200℃の温水または水蒸気の形で取り出し発電所近傍の暖房または冷房等に利用できる。このような排熱利用ができれば全体の熱効率は現状でも約80%に達する。従って、この発電方式で最大に排熱利用するなら、例えば火力発電方式に比較して、同一のエネルギー需要に対して約半分の炭酸ガス発生ですむことになる。また燃料電池発電方式では理論上の効率制限は存在しないから、将来の技術進歩による発電効率の向上を期待することもできる。

【0010】次に、燃料電池発電方式の特徴は、燃料の空気による混合燃焼反応を伴わずに発電することであり、燃料を水蒸気改質してできる炭酸ガスを含む水素主体ガスと、別に導入された空気を燃料電池本体に電解質

で隔てられたそれぞれ別々の電極に流し、水素イオンのみを空気極側に拡散させ、空気中の酸素イオンとの反応により、その自由エネルギー変化を電力として取り出すことにある。従って、燃焼反応の様に燃料と空気が直接混合せず、空気極側は電池を出ると酸素のみを消費して酸素が濃縮されたガスとなり、一方改質ガスは電池の燃料極側を出ると水素のみを消費して炭酸ガスが濃縮されたガスとなる。

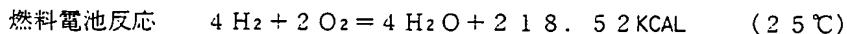
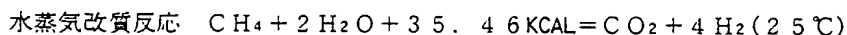
【0011】例えば、空気による燃焼反応では、LNG気化ガス（メタン）を理論酸素量で反応させても、その炭酸ガスドライ濃度は約11%（残りは酸素）であるのに対して、燃料電池燃料極出口の改質ガスではその炭酸ガスドライ濃度は約54%である（残りはドライ濃度で約34%水素、8%メタン、4%CO）。このように、燃料電池では酸化剤としての空気が直接混合しないため、炭酸ガス濃度は燃焼反応ガスに比べて約5倍以上であり、このガスから炭酸ガスを分離するとしてもその必要エネルギーは、燃焼ガスから分離する場合よりはるかに少なくすむ。しかも、このガスは燃料改質器での未改質メタン、一酸化炭素ガス転化反応器での未転化COおよび電池での未反応水素を含むため、燃料改質器での加熱用燃料として使用できる。

【0012】一方燃料電池空気極出口の空気は、燃料極側から移動した水素イオンと当量の酸素イオンだけが電力発生のために消費され、空気から酸素分のみを取り除く



本発明による炭酸ガスの分離、固定方法は燃料電池発電方式の特徴を利用して、この酸素燃焼を効率良く行うことにある。

【0015】燃料電池発電では、メタンガスを水蒸気で改質し、水蒸気から取得した約2モルの水素とメタン中の水素（合計約4モル）を、空気中の酸素と燃料電池反※



（自由エネルギー変化）

但し、実際には水蒸気改質反応の達成度は約90%程度であり、燃料電池反応では生成した3.6モルの水素中の約85%程度が上記反応に関与し、開放される自由エネルギーの内約50%が電力として取り出され、残りの50%は内部抵抗、分極等のため熱となる。この排熱の一部を利用して水蒸気改質反応の水蒸気がプロセス内で作られる。

【0016】このように燃料電池発電方式では、改質器で酸素燃焼させるのに必要な酸素量は、火力発電方式で同じ事を行う場合の約1/5ですむから、この酸素を空気から分離するとしても必要空気量は約1/5の2モル（必要酸素量0.4モル）ですむ。混合ガスからの純成分分離に必要なエネルギーは、当然分離される成分の量に比例するから、この酸素取得に使うエネルギーも約1/5になる。しかも、燃料電池発電の効率は火力発電に

\*いた酸素が濃縮された空気になる。通常の空気組成が、ドライ濃度で78% N<sub>2</sub>、21% O<sub>2</sub>、1% Ar であるのに対し、燃料電池空気極出口の空気では、ドライ濃度で89% N<sub>2</sub>、10% O<sub>2</sub>、1% Ar であり、酸素分は約11%分離され、逆に窒素分は約11%濃縮されている。

【0013】一般に混合ガスから純成分を分離するには外部からの仕事が必要であり、これは理論的には分離前と分離後の自由エネルギー（エクセルギー）の差となるが、実際の分離にはこの理論値の5倍から10倍のエネルギーを要する。ガス混合による混合ガス1モル当たりの自由エネルギー変化は、 $R T_0 \sum (X_i \ln X_i)$  で表される。ここに、Rはガス定数（1.986）、T<sub>0</sub>は標準温度（298.15°K）、X<sub>i</sub>はモル分率、 $\ln X_i$ はモル分率の自然対数である。燃料電池発電の場合、このエネルギーを別途供給することなしに、発電と同時に酸素分と水素分のみが消費される。

【0014】現在炭酸ガス固定の一手段として、火力発電方式に於いてボイラー燃料を、空気から分離した純酸素で当量燃焼させる方法が検討されている。この場合には、たとえばメタン1モルを当量燃焼させるのに2モルの酸素を必要とするから、約10モルの空気からこれを分離しなければならない。火力発電方式ではこの燃焼熱で熱機関を駆動して発電するが、このモデルを化学式を使って書くと以下ようになる。

※応させて電力を発生する。メタンの水蒸気改質反応は吸熱反応であり外部から熱を供給しなければならないが、この必要熱量はメタン1モルの燃焼熱の約1/5である。このモデルを化学式を使ってかくと以下ようになる。

比較して現在でも数%高いから、固定すべき炭酸ガス量もそれだけ少ない。この様に、燃料電池発電に於いて改質器に酸素燃焼により熱供給して炭酸ガスを固定し、そのための酸素必要量を火力発電方式の約1/5ですませることと、発電効率の高さによる固定炭酸ガス量の減少の相乗効果を利用するのが本発明の特徴である。

【0017】21%から10%まですでに酸素が消費された空気から、別の分離装置により酸素分10%を分離し、これを前記した濃度54%まですでに炭酸ガスが濃縮された、燃料極出口ガス中の未反応燃料分と当量燃焼させると、この燃焼生成ガスは炭酸ガスと水分しか含まないことになる。このように、燃料電池による発電が、燃焼反応を伴う通常の火力発電と原理的に異なることを利用して、現状では最大効率の発電を行いながら空気中の酸素を消費し、発電廃棄物である炭酸ガスの濃

縮を同時に達成し、分離装置で電池空気極出口に約1/2残っている酸素分を分離して、これを燃料改質器で酸素富化燃焼させて熱源とし、全炭酸ガスを分離、固定するのが本発明の一つの特徴である。さらに、燃料電池による発電では、空気から約1/2の酸素分を分離するための装置とそれに要するエネルギー、及び火力発電の燃焼排ガスの5倍以上に炭酸ガス分を濃縮するための装置とそれに要するエネルギーを、両方とも必要としないことを利用して全炭酸ガスを固定するのが、本発明の省エネルギーとしてのもう一つの特徴である。また改質器での燃焼反応はわずかの窒素しか含まない酸素による燃焼であり、発電は水素と酸素の電池反応であるから、この発電システムからはほとんどNOXを発生しないことも特徴の一つである。

【0018】本発明では、燃料電池空気極出口の約1/2相当の酸素分を分離する装置を付加するだけで、全炭酸ガスの分離、固定を行うことができる。約10%まで酸素が分離された空気から酸素分をさらに分離するためには、既存の種々の技術が使用可能であり、例えば圧力スウィング分離法(PSA法)、膜分離法及び空気の深冷液化法等があるが、本発明のプロセスにはPSA法が適している。それはPSA法では、圧力スウィングの比が約3.5あれば可能であるのに対して、膜分離法及び空気液化法は、より高圧が必要となることがあげられる。燃料電池発電プロセスでは、ある程度の圧力で電池本体を運転の方がより効率がよいから、その圧力まで圧縮された空気を導入する必要があるが、通常の電池空気極出口の空気圧力を圧力スウィング比3.5でPSAシステムを運転するのにそのまま使用することができる。空気からPSA方式により酸素を分離し、その酸素を火力発電のボイラー燃焼に使用する場合は、大きな設備と空気圧縮動力が別途必要であるが、本発明では燃料電池発電設備に本来必要な電池運転圧力を利用して燃料電池排空気からの酸素分離を行うので、付加PSA装置用には大きな動力を必要としない。

【0019】PSA方式ガス分離では、空気液化法のように各成分に完全に分離することはできず、注目成分の回収率と純度に制限がある。また、PSAには窒素を吸着する酸素PSAと、逆に酸素を吸着する窒素PSAがあるが、吸着剤として合成ゼオライト等を使う酸素PSAでの一例をあげると、この吸着剤はアルゴンを吸着しないため、例えば酸素回収率52%、酸素純度88%で空気極出口から酸素を分離した場合、酸素製品側は約88%O<sub>2</sub>、10%Ar、2%N<sub>2</sub>のようにアルゴンも濃縮される。同時に、圧力スウィングの低圧側で脱着された空気は、ドライ濃度で約95%N<sub>2</sub>となり窒素が濃縮された製品となる。この製品は一般化学工場で可燃性ガス置換等に使用される不活性ガスとしての価値もあるが、さらにアンモニア製造工業での窒素源としても最適である。また、もしこれを更に窒素PSAにかけて濃縮すれ

ば非常に小さい装置で純度99.9%以上の純粋窒素ガス製品を得ることができる。酸素PSA方式ガス分離では酸素回収率50%程度、酸素純度90%程度が普通であるから、もしこの酸素を空気から得る場合は酸素分離後の排空気は窒素純度90%以下であり、通常は廃棄されている。本発明ではすでに窒素分が濃縮されている流体からさらに酸素分を分離することで、分離残流体も使用価値のあるものとしている。いずれにしろ、脱着側流体は商品価値のある製品として取り出すことが可能であり、燃料電池発電設備側からみれば電力コストの引き下げに寄与する。

【0020】本発明の特徴の1つは、前記分離された酸素を燃料改質器において電池燃料極出口ガスの酸素燃焼に使う点にある。電池燃料極出口ガスの炭酸ガス濃度は、すでに54%まで濃縮されており、残りは水素、メタン、COであるから、前記酸素PSAで得られた酸素で燃焼させれば燃焼生成ガスとしてドライ濃度93%の炭酸ガス、5%アルゴン、残りの2%が窒素と酸素のガスが得られる。ところで、PSA方式でガス成分を分離するには色々な組み合わせが考えられる。上記の方法では10%まで分離された空気極出口の酸素を主体に分離したが、この方式はPSA1系列ですむかわりに、90%分の窒素を吸着するため吸着塔のサイズが大きくなる。また、排気側の窒素純度は95~96%程度であり、より高純度を要求する場合は別途窒素PSAを設置(サイズは小さくてすむ)する必要がある。そこで同じ10%酸素空気を、先に窒素PSAで処理すると、窒素分はすでに90%まで濃縮されているため、99.9%純度以上の窒素製品を得ることができる。この排気側は10%から約15%まで酸素分が濃縮されるため、次にこの排気を真空型の酸素PSAにかけて酸素を回収することができる。

【0021】窒素PSAはプロセスの圧力で運転され、酸素PSAは常圧から真空の圧力スウィングで運転される。もし酸素燃焼に必要な酸素量が不足する場合は、不足分の酸素量を電池空気極を経由して供給するか、または不足分だけ空気を補給することになる。この燃焼用酸素を得るのに空気そのものを使用することも出来るが、電池排空気をを使う理由は、電池排空気には、必要な酸素を空気によるPSAで作る場合の約2倍のアルゴンが含まれているからであり、酸素燃焼後このアルゴン分を回収できる。酸素を分離するための上記2方法のどちらを採用するかは、設備建設費を含めた経済性の問題であり、設計により選択は自由である。通常、燃料電池発電プラントは、プラント全体がコンピューター制御による無人で運転されるから、燃料改質器をわずかの酸素過剰率で運転する制御は可能である。なお、電池燃料極出口中の可燃性成分と当量の酸素に相当する流量を、酸素と窒素を分離せずに、電池空気極出口空気から分岐して改質器バーナーに供給する場合でも、排出される全炭酸ガ

スを固定することができる。但し、この場合は、電池排空気の約30%の窒素と酸素は回収されず、混合ガスとして大気中へ放出される。また、改質器燃焼排ガスは、炭酸ガス、アルゴンの他に大量の窒素分を含むから、この排ガスから炭酸ガスのみを分離するプロセスが困難になる。(炭酸ガス濃度は、約15%程度であり、仮に液化分離するにしても大量の冷凍必要熱量が窒素の冷却に使用されてしまう。)

【0022】燃料改質器の使用管材料には運転温度に制限があるから、排ガスとして排出される炭酸ガスの一部を送風機で燃焼温度制御用に循環し、理論燃焼火炎温度で通常、約1800℃程度にコントロールする必要がある。また、燃料改質器での燃焼排ガスがもつエネルギー回収については、改質器への原料フィードとの熱交換で十分に回収できる。ドライ濃度93%の炭酸ガス、5%アルゴンの混合ガスから炭酸ガスだけを分離するには、炭酸ガスの液化や炭酸ガスPSA等種々の方法がある。簡単な方法は炭酸ガスの液化であり、この混合ガスを30気圧程度に圧縮し、これを自由膨張させることで容易に液体炭酸ガスが得られ、また液体炭酸ガスを常圧に噴射し、スノー化した粉末をプレスすればドライアイスが得られる。液体炭酸ガスまたはドライアイスとして固定された炭酸ガスは、現在商品として販売されている物と同一であり、燃料電池発電プラントの副産物として前記窒素ガスと同様に発電コストの引き下げに役立つ。燃料電池発電プラントがLNGを直接発電原料とする場合は、LNGの持つ冷凍エネルギーを使用して炭酸ガスの液化を行える。

【0023】後で説明するように、燃料改質器を約650℃で出た燃焼排ガスを順次改質器フィードガスと熱交換させ、水分を除去後、約35気圧まで圧縮してLNGと熱交換させると、約0℃の液体炭酸ガス及び約0℃のLNG気化メタンガスが得られる。この場合では、エネルギーの損失は全くなくLNGの冷熱をすべて使用して燃焼排ガス中の炭酸ガスを液化分離、固定したことになる。通常の火力発電プラントではLNGは海水等でガス化されその冷熱は利用されていないが、本発明ではLNG製造プラントでメタン液化のために消費された動力は、すべて燃料電池排出炭酸ガスの液化用に回収される。燃焼排ガスから炭酸ガスを液化分離した後には、アルゴンガスが残り、その純度は、アルゴン78%、窒素18%、酸素4%程度であり、酸素分だけ除去すれば溶接等の用途にはこのままで使用できる。もし、純粋アルゴンを得たい場合は更に蒸留工程をつけ加えるか、またはアルゴンPSAにかけることになるが、この段階ではすでにアルゴン、窒素、酸素だけのごく少量であるから、その設備は非常に小さくて済む。

【0024】分離、固定された炭酸ガスを如何に処理するかは、本発明の主要課題ではなく別の課題となる。地下または深海底等へ廃棄処理するか、また何らかの有用

物質への転換等現在種々の方法が考えられているが、いずれにしても炭酸ガスが大気へ拡散する前に分離、固定する実用手段が絶対必要になる。発電設備から排出される炭酸ガスについて本発明はこの手段を提供する。また、関連する種々の工業製品の製造プロセスをインテグレートすれば、全体的な炭酸ガス発生を抑制する事ができる。

【0025】現在でも有用な炭酸ガス固定方法として、たとえば肥料または合成樹脂の原料となる尿素の合成原料として使用する方法がある。尿素は、アンモニアと炭酸ガスから合成されるが、炭酸ガス1モルを固定するのにアンモニア2モル、したがって窒素1モルと水素3モルが必要である。本発明では、固定すべき炭酸ガス(後で説明する例では51KGMOL/H)と、副製品として多量の高純度窒素ガスが得られるから、これらを既存のアンモニア、尿素製造プロセスと結合することが考えられる。

【0026】現在のアンモニア製造プロセスでは、窒素源供給のためプロセス内に空気が導入されているが、この方法は、同伴された酸素分をプロセス内でメタン、水素等の部分燃焼で消費するエネルギー的に無駄の多いプロセスとなっている。本来、アンモニアの製造には水素と窒素があればよいわけだから、窒素源として本発明のPSA出口の空気をを用いることは合理的である。この排空気は、後で説明する例では前記の窒素PSA使用では、窒素PSAから99.9%窒素191KGMOL/H、酸素PSAから92%(ドライ濃度)窒素308KGMOL/Hが得られる。99.9%窒素は不活性ガスとして使用すると、92%窒素をアンモニア合成原料として使用すれば、酸素分は8%しか含まないから部分燃焼による損失はより少なくて済む。従って、アンモニア製造工場側で得られる水素の1/3容量の窒素と、1/3容量の炭酸ガスが、トータルとして得られるように本発明のプロセスとアンモニア、尿素製造プロセスをインテグレートすれば、現在のアンモニア製造プロセスのエネルギー上の無駄を省き、トータルとして炭酸ガス発生を最小にできる上、全体的に最大の省エネルギー化が達成される。

【0027】後で説明する例では、アンモニアを495KGMOL/H(202T/D)合成でき、尿素を248KGMOL/H(357T/D)生産するのに、アンモニア側の改質器生成炭酸ガスの他に49KGMOL/Hの炭酸ガスを固定でき、これはほぼ燃料電池側から排出される炭酸ガス量と同量であるから、この結合プロセス全体からはほとんど炭酸ガスの排出はないことになる。(但し、アンモニア側の改質器から燃焼で生成される炭酸ガスは別である)

この場合、アンモニアプロセス側では部分燃焼のための第二改質器をほとんど不要とするほか、アンモニア側生成炭酸ガスの固定、分離(通常溶液吸収法が使われ炭酸

ガス吸収後加熱によりストリップする)に要するエネルギーを最小化出来る等の色々のメリットが生まれる。またアンモニア工場側では、燃料電池プロセスから発生する電力とアルゴンガスは副製品として経費を控除できるし、窒素ガスに含まれて送られるアルゴン分はアンモニア合成プロセス中の合成ループバージ処理により液化できる。なお、電池燃料極出口ガスを水素源とし、空気極出口空気を窒素源としてアンモニア工場側に送り、本発明の燃料改質器熱源は別の燃料による空気燃焼とすることも可能であり、全体的な炭酸ガス発生量の最少化には色々な変形プロセスが考えられる。このように、既存のアンモニア、尿素工業プロセスとインテグレートされた省エネルギー、かつ環境配慮型の新しいプロセスを開発できる。

#### 【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。図1は、LNG(液化メタン)を燃料電池発電の原料とした場合の簡単なプロセスフロー図である。図1では、燐酸型燃料電池を使用、酸素分離には酸素PSA装置、炭酸ガス分離にはLNG冷熱による液化を利用している。また、図1のPSAシステムが、先に窒素PSAにより99.9%純度の高純度窒素を取り出し、次にその排気側からさらに酸素PSAにより必要な酸素分を取り出す別法についても説明する。但し、本発明は燃料電池発電を利用した炭酸ガスの分離、固定を主目的としており、酸素濃度10%まで分離された燃料電池排空気からの酸素の分離法、及び炭酸ガス濃度92%まで濃縮された燃料改質器からの炭酸ガスの液化法または固定法には限定されない。

【0029】燃料改質器は、炭化水素原料を改質して水素を製造する装置であり、燃料電池排熱によりプロセス内で自給される水蒸気と炭化水素原料を混合、加熱し、炭化水素原料を一酸化炭素と水素に改質する。この反応は、吸熱反応で改質管の外側から加熱しなければならない。改質器の燃焼側は、プロセス内熱交換により昇温されている電池の排燃料とPSAからの酸素を使用して燃焼加熱し、酸素過剰率は理論量よりわずかに多いように(約0.5%過剰)設定する。また、バーナーでの燃焼温度を制御するため、排出炭酸ガスの一部をリサイクルする(ストリーム12)。改質反応は、700℃程度で反応平衡するように通常800℃位まで加熱されるが、改質器内部の熱回収により外部には500~600℃程度で取り出す(ストリーム2)。

【0030】一酸化炭素転化反応器(シフト反応器)は、燃料改質器出口のCO成分を水蒸気と反応させ、水素に転換する装置であり、通常使用触媒の種類から高温と低温の2種類を直列に使用する。低温シフト反応器を出た後、プロセス内流体で冷却、残留水分を分離し、ストリーム4で燃料電池燃料極に導入される。一方、燃料電池空気極には約2.5気圧(ゲージ)まで圧縮された

空気が圧縮機から200℃程度で導入される(ストリーム7)。ストリーム4の水素分は約85%が電池内部で反応し、ストリーム7の空气中酸素分を約60%消費して、電池空気極排空气中に水蒸気として排出される。この反応の内、約50%が自由エネルギー変化として電力に変換されるが、残りの約50%は電池内部で熱に変わる。この熱量は両極の間に設置されている熱回収機構により水蒸気のエンタルピーとして回収され、その一部が燃料改質器の添加用水蒸気となる。

【0031】燃料電池は、温度約190℃、圧力2.5気圧(ゲージ)で運転され、電池空気極排出空気は、この圧力を使ってPSA装置で比3.5の圧力スウィングを行う。電池を出た排燃料(ストリーム5)及び排空気(ストリーム8)は、冷却して水分を分離後(ストリーム6と9)、それぞれ改質器燃焼バーナー及びPSA酸素分離装置に導入される。酸素分離装置としてのPSAシステムには色々な変形があり、図1では標準的なモデルを使用しているが、これに限定されるものではない。酸素PSAでは、通常吸着剤として合成ゼオライト等が使用され、加圧過程で窒素分を吸着する。吸着窒素分は、常圧または真空まで減圧して脱着するが、この様な吸着、脱着操作を短いサイクル(1分程度)で繰り返し全体的には連続的に運転される。燃料電池プロセスは、全コンピューター制御の無人運転が普通であるから、これとインテグレートされたPSAシステムの制御は、燃料電池プロセス内のコンピューター制御系に取り込むことができる。

【0032】酸素PSAの吸着剤は、アルゴンガスをほとんど吸着しないため、取り出される酸素製品には酸素とほぼ同一の回収率でアルゴンが濃縮される。加圧、減圧の圧力スウィング比は通常3.5程度でよく、この圧力は燃料電池プラント側から与えられる。加圧過程で取り出される酸素流がストリーム10、減圧過程で取り出される窒素流がストリーム11に示される。燃料電池で電力発生時に行われた酸素分離は、ドライ濃度で78% N<sub>2</sub>、21% O<sub>2</sub>、1% Arの空気1モルが、89% N<sub>2</sub>、10% O<sub>2</sub>、1% Arの混合ガス0.88モル、酸素0.12モルに分離したことに相当し、これは空気1モル中の各純成分分離に必要な最小仕事量の約半分が電池内部で行われたことに相当する。従って、大気中から酸素を分離する一般のPSAに対して、燃料電池と結合された本発明でのPSAシステムでは、約半分のエネルギー使用量ですむことになる。PSAを出た窒素製品は、加圧し外部へ供給するか、またはさらに窒素PSAにかけて99.9%以上の純度にして外部へ供給され、酸素側は燃料電池の排燃料と共にプロセス内部で熱交換し、昇温後改質器のバーナーに導入される。図1の方法とは別に先に99.9%純度の窒素を得てこれを製品とし、次にこの排気側に含まれる酸素分を酸素PSA等で回収し酸素燃焼用に使用することもできる。図1でPSAシステ



ムと表示されている部分が、先に窒素P S Aにより高純度窒素を取りだし、次にその排気側からさらに酸素P S Aにより必要な酸素分を取り出すことになる。

【0033】燃料改質器の加熱側では、水分離された電池燃料極出口流体（すでに炭酸ガスは54%まで濃縮されたストリーム6）を、P S Aシステムの酸素側流体（ストリーム10）を酸化剤としてほぼ理論燃焼させる。但し、燃焼火炎温度制御のため燃焼排ガスの一部が改質器バーナーにリサイクルされる（ストリーム12）。この排ガスの炭酸ガス濃度は、すでにドライベースで約92%あり、アルゴンガスは約5%に濃縮されているから、前記したように炭酸ガスを尿素合成の原料として使用するような用途には、このままで品質的には十分であり、尿素及びアンモニア合成工場にP S A出口窒素と共に供給することができる。このように本発明では、燃料電池プロセス内にある単位操作を合理的に組み合わせることにより、最少の酸素分離動力と設備だけで、発電のために発生した全炭酸ガスの分離、固定ができる。

【0034】次に上記のように固定された炭酸ガスの処理方法の1例として、これを尿素の合成原料として処理する方法を説明する。図5は、燃料電池による炭酸ガスの分離、固定を既存のアンモニア、尿素プロセスと結合した簡単なフロー図である。図5は、先に、窒素P S Aにより99.9%純度の窒素ガスを取り出した後の排気から、次の酸素P S Aで必要酸素を取り出し、その排気92%窒素分をアンモニアの原料とする例である。92%窒素ガスはアンモニアプロセスの第一改質器後に導入されてアンモニア合成の窒素源となり、これに伴う

#### 燃料電池

電力転化率	49.6%
水素利用率	85.4%
酸素利用率	59.8%

#### 燃料改質器

メタン転化率	88.6%
水蒸気/メタン比	4.0
メタンガス導入温度	455.0℃
反応平衡温度	700.0℃
改質ガス出口温度	550.0℃

燃焼側酸素過剰率	0.5%
燃焼側排空気導入温度	320.0℃
燃焼側排燃料導入温度	510.0℃
燃焼側炭酸ガス循環率	45.0%

#### 一酸化炭素ガス転化器

一酸化炭素残濃度	1.0%（低温転化器出口）
----------	---------------

#### 酸素P S A装置

約8%の酸素分だけがアンモニアプロセスで部分酸化する。合成されたアンモニアは尿素工場に送られ尿素となるが、アンモニアプロセスの改質器で生成した炭酸ガスと、燃料電池側で固定された炭酸ガスの合計をほぼすべて尿素として固定処理可能である。この場合、アンモニアプロセスの改質器加熱側で使用された燃料から出る炭酸ガス以外は一切排出されず、すべての炭酸ガスが尿素として処理されたことになる。

#### 【0035】

10 【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

図2は、燃料改質器燃焼排ガスの熱量回収方法を示し、表1は、実施例1の物質収支である。表1で、横欄は図1に示された各ラインの番号を表し、縦欄はその物質を構成する各分子を表す。各流量単位はKGMOL/Hであり、番号0から7までが各分子名、番号8がその合計量、番号9がそのラインの温度(℃)、番号10が圧力(KG/CM<sup>2</sup>G)、番号11から18までが各分子のモル組成(%）、番号19がそのラインのエンタルピー(MMKCAL/H)、番号20がそのラインのエクセルギー(MMKCAL/H)、番号21が標準状態(0℃、1気圧)での合計流量(NM<sup>3</sup>/H)を表す。ここで、熱量単位としてのMMKCALはKCALの百万倍を表す。

【0036】本実施例1では、燐酸型燃料電池で5000KWの発電を行い、酸素分離には酸素P S A装置、炭酸ガス分離にはLNG冷熱による液化を利用し、その他以下の様な条件を基礎としている。

酸素回収率  
回収酸素純度

【0037】メタンガスは、図2に示す様に約190℃の水蒸気と混合されて455℃で燃料改質器に導入される(ストリーム1)。改質器の燃焼側は、プロセス内熱交換により、それぞれ510℃、320℃に昇温されている電池の排燃料とPSAからの酸素を使用して燃焼加熱し、酸素過剰率は理論量よりわずかに多い様に(本例では0.5%過剰)設定する。燃焼加熱側から2.45 MMKCAL/Hの熱量を供給するが、この熱量は改質生成物の増加エンタルピーとして取り出される。また、バーナーでの燃焼温度を制御するため、図2に示す様に排ガス処理系から炭酸ガスの45%をリサイクルし、改質器バーナー理論燃焼温度を1790℃にコントロールする。

【0038】一酸化炭素転化反応器(シフト反応器)では、低温シフト反応器出口(ストリーム3)で未反応CO分を1%まで転化させる。低温シフト反応器を出た後、プロセス内流体で冷却、残留水分を分離し、ストリーム4で燃料電池燃料極に導入される。一方、燃料電池空気極には、2.5気圧(ゲージ)まで圧縮された空気が圧縮機から200℃程度で導入される(ストリーム7)。ストリーム4の水素分は、85.4%が電池内部で反応し、ストリーム7の空气中酸素分を59.8%消費して、電池空気極排空气中に水蒸気として排出される。この反応の内49.6%が自由エネルギー変化として電力に変換されるが、残りの50.4%は電池内部で熱に変わる。この熱量は、両極の間に設置されている熱回収機構により水蒸気のエンタルピーとして回収され、その一部が燃料改質器の添加用水蒸気となる。電池全体では、5000 KWの電力発生以外に、約4.3 MMKCAL/Hの熱量が放出されるが、この内2.4 MMKCAL/Hが燃料改質器の添加用水蒸気発生に使用され、1.9 MMKCAL/Hが本プラント外部へ供給可能な約200℃レベルのエネルギーとなる(水蒸気でも温水でも外部へ供給可能)。

【0039】燃料電池は、温度約190℃、圧力2.5気圧(ゲージ)で運転され、電池空気極排出空気は、この圧力を使ってPSA装置で比3.5の圧力スウィングを行う。電池を出た排燃料(ストリーム5)及び排空気(ストリーム8)は、冷却して水分を分離後(ストリーム6と9)、それぞれ改質器燃焼バーナー及びPSA酸素分離装置に導入される。PSAシステムの組み方では種々の仕様が考えられるが、本実施例では酸素回収率52%、酸素純度88%である。本実施例では酸素側は88%、同時に脱着窒素側は95%まで濃縮されるが、脱着窒素としてすべての窒素回収を必要としない場合は、窒素側純度はより高くできる。

【0040】燃料改質器の加熱側では、水分離された電池燃料極出口流体(すでに炭酸ガスは54%まで濃縮さ

52.0%  
88.0%

れたストリーム6)を、PSAシステムの酸素側流体(ストリーム10)を酸化剤としてほぼ理論燃焼させる。ストリーム6中の可燃物質は理論火炎温度約1790℃で燃焼し、2.4 MMKCAL/Hの改質反応必要熱量を供給し、649℃で改質器加熱側を出る(ストリーム14)。この排ガスの炭酸ガス濃度は、すでにドライベースで約92%あり、アルゴンガスは、約5%に濃縮されている。メタンガスを空気で理論燃焼させた場合の生成ガスから同量の炭酸ガス(ドライ濃度11%、51 KGMOL/H)を分離するには、理論最小仕事で約110 KW(実際には600~1000 KW)と大容量設備を要し、さらにその設備を製作するために大量の炭酸ガスが放出される。これに対して本発明では、すでに1/2が燃料電池で分離された残りの1/2の酸素をPSAシステムで分離し、その酸素で燃料改質器を酸素富化燃焼させるだけであるから、この他には新たな仕事も設備も不要である。

【0041】本例では、炭酸ガスをLNGの冷凍熱を利用して液化分離し、この温度では液化しないアルゴンと分離する。これを図2で説明する。燃料改質器燃焼排ガス(ストリーム14)は649℃で改質器を出、ループ/フィード熱交換器に入り、改質器原料フィードガス(ストリーム1)と熱交換するが、改質器燃焼理論温度を1790℃に制御するための炭酸ガスリサイクル温度を340℃とすると、改質器原料フィードガスは本熱交換器に220℃で入らなければならない。

(熱交換量: 0.570 MMKCAL/H)

次に、340℃で炭酸ガスリサイクルを分岐した後の改質器燃焼排ガス(ストリーム15)は、排ガス/フィード熱交換器に入り、メタンガスと燃料電池から回収された水蒸気との混合ガス(温度191℃)と熱交換させ、このガス温度を前記220℃まで上げるために267℃まで降温する。

(熱交換量: 0.068 MMKCAL/H)

【0042】前記267℃で排ガス/フィード熱交換器を出た改質器燃焼排ガスは、LNGが気化したメタンガスを25℃の常温から前記191℃まで上げるため、排ガス/メタン熱交換器に入り165℃まで降温する。

(熱交換量: 0.092 MMKCAL/H)

次に、前記165℃で排ガス/メタン熱交換器を出た改質器燃焼排ガスは、排ガス/冷却水熱交換器に入り、冷却水により常温(25℃)まで冷やされ大部分の水蒸気をドレンとして分離するが、同時にメタン蒸発器で気化したメタンガスを約0℃から25℃まで昇温する。

(熱交換量: 0.538 MMKCAL/H)

排ガス/冷却水熱交換器で水分を分離した前記25℃の改質器燃焼排ガス(ストリーム16)は、活性炭等を充填した脱湿器で残りの水分を除去し、圧縮機で34.2

気圧程度まで昇圧後、25℃に冷却してメタン蒸発器に導入される。一方メタン蒸発器には、常圧で-160℃程度のLNGをポンプで改質器必要圧(3.6気圧ゲージ)まで加圧して導入し、この冷熱を使って25℃、34.2気圧の炭酸ガスを液化する。この状態では、炭酸ガスは約0℃で液化し、同時に液体で導入されたLNGは、蒸発して同温度(0℃)でメタン蒸発器を出る。

(熱交換量: 0.170 MMKCAL/H)

炭酸ガス側は約0℃で液化しメタン蒸発器を出るが、これを気液分離器にかけて液体炭酸ガス製品(ストリーム18)とガス状のアルゴンガス(ストリーム17)に分離する。

【0043】本例のように、LNGを燃料電池発電燃料\*

使用LNG原料	約20トン/日
使用空気	約13,700 NM <sup>3</sup> /H
使用LNG中の炭素原子	約15トン/日は約54トン/日の液体炭酸ガスとしてすべて回収、固定され、
使用空気中の窒素原子	約10,500 NM <sup>3</sup> /Hは約12,000 NM <sup>3</sup> /Hの95%窒素ガスとして回収され、
使用空気中のアルゴン原子	約126 NM <sup>3</sup> /Hは約84 NM <sup>3</sup> /Hの78%アルゴンガスとして回収され、

5000 KWの直流電力と、約200℃レベルで暖冷房に使用可能な余剰熱量を約3.6 MMKCAL/H取り出すことができる。全システムの熱効率、メタンの燃焼熱基準で発電効率43.9%、発電と余剰熱量の合計では63.4%となる。

【0045】もし、電池空気極排出空気を先に窒素PSAにかけて高純度窒素を得る場合には、窒素PSAを窒素回収率40%程度、純度99.9%以上で燃料電池プロセス圧力で運転し、次にこの常圧排空気を使用し、酸

使用空気中の窒素原子	約10,500 NM <sup>3</sup> /Hは約4,300 NM <sup>3</sup> /Hの99.9%窒素ガスと、約7,400 NM <sup>3</sup> /Hの92%(ドライ濃度)窒素ガスとして回収され
------------	---

使用空気中のアルゴン原子	約126 NM <sup>3</sup> /時は約55 NM <sup>3</sup> /Hの72%アルゴンガスとして回収される。
--------------	---

(ただしこの場合は、酸素PSA用の動力として別に約320 KWを消費する)

【0046】本プロセスでは、発電のために使用された地球資源はLNGだけであるが、燃料電池発電プロセスの特徴を最大限利用して、この内の炭素分は液体炭酸ガスとしてすべて固定し、また使用された空気からは窒素とアルゴンガスを副産物として相応の純度で外部に取り出すことができる。液体炭酸ガス、窒素ガス及びアルゴンガスは、燃料電池発電プラントに大きな経済性を与え、またこれらを単独に製造する場合より工業全体として、より少ない炭酸ガス発生におさえることができる。

【0047】もし、通常の火力発電設備で、ボイラーの燃料燃焼に酸素を使う目的で空気からPSAシステムに

\*とする場合には、LNG冷熱で改質器出口の全炭酸ガスを液化することができるが、そのためには炭酸ガスを圧縮する工程が必要になる。これは、LNGの蒸発による熱吸収量が、全炭酸ガスを低圧で液化するには多少不足するからであるが、もし全炭酸ガスを低圧で液化、分離せず一部だけとする場合は、この必要はない。例えば、全炭酸ガス中の30%を大気へ放出し、残りの70%だけを液化分離したい場合にはほとんど圧縮の必要がない。

【0044】実施例1による実効的な効果として、LNG原料と空気を使って燃料電池発電プラントを構成し、5000 KW発電した場合、

※で真空脱着にて運転する。(もし酸素分が不足する場合は不足分だけ空気を補給する)

このケースでは、まず窒素PSAから99.9%純度窒素が約4300 NM<sup>3</sup>/H得られ、次の酸素PSAで必要酸素分を分離後、その排気として92%(ドライ濃度)窒素を約7400 NM<sup>3</sup>/H(約7%の水分を含む)得られる。この92%純度、約7400 NM<sup>3</sup>/Hの窒素ガスは、アンモニア合成の窒素原料として使用できる。このPSAシステム組み合わせとした場合、

より酸素を分離する場合には、以下のことが言える。

・発電効率が燃料電池発電に比べて低いため使用メタン原料が多く、たとえば上記の例での使用量が51 KGMOL/Hに対して、59 KGMOL/Hとなる。

・暖冷房用の熱量を供給できない。

・通常のボックス型ボイラーでは、コンパクトな燃料電池専用改質器のように純酸素による理論燃焼を行うことは困難であり、最低でも5%程度の酸素過剰率を必要とする。

・すでに炭酸ガスが濃縮されている燃料電池排燃料を、燃料電池排空気中の残留酸素(約26 KGMOL/H)

で理論燃焼させる本発明のシステムに対して、ボイラーシステムでは、前記59KGMO L/Hの全メタンガスを5%以上の酸素過剰率で燃焼させるため、約124KGMO L/Hの酸素を必要とする。

・したがって、必要な酸素量は本発明のシステムに比べて約5倍を要し、その酸素全量を空気から分離するPSAシステムは巨大なものとなる。

主に上記のような理由から、通常の火力発電設備では、ボイラーの燃料燃焼に酸素を使うシステムは経済的に適用が難しく、いまだに実現していない。

【0048】次に、本発明のシステムと同様な工業製品を現在の工業でそれぞれ単独に生産する場合、たとえば電力は通常の火力発電設備、液体炭酸ガスまたはドライアイスは種々の炭酸ガス源からの冷凍システムによる生産、窒素およびアルゴンガスは空気の冷凍液化、暖冷房用の熱量は燃料の燃焼で行うときの大気への炭酸ガス放出量は以下になる。

・火力発電設備からの炭酸ガス放出量は、59KGMO L/H (約62トン/日)

・炭酸ガス冷凍システムからの炭酸ガス放出量は、液体炭酸ガス1トンあたりの電力原単位を200KWH/トンとして、54トン/日の液体炭酸ガス生産のために450KW消費し、火力発電設備から約6トン/日

・空気の深冷液化システムからの炭酸ガス放出量は、取得酸素ガス1NM<sup>3</sup>あたりの電力原単位を0.5KWH\*

電力	10円/KWH;	5000KWH/H	4.4億円
余剰熱量	1円/1000KCAL;	1.9MMKCAL/H	0.2億円
液体炭酸ガス	70円/KG;	54トン/日	13.8億円
窒素ガス(95%)	3円/NM <sup>3</sup> ;	12,000NM <sup>3</sup> /H	3.2億円
アルゴンガス(78%)	200円/KG;	2.8トン/日	2.0億円
LNG	17円/KG;	19.6トン/日	-1.2億円
消費電力	10円/KWH;	1140KWH/H	-1.0億円
合計			21.4億円

もし別法のPSAシステム組み合わせとするなら、

#### 【0051】

電力	10円/KWH;	5000KWH/H	4.4億円
余剰熱量	1円/1000KCAL;	1.9MMKCAL/H	0.2億円
液体炭酸ガス	70円/KG;	54トン/日	13.8億円
窒素ガス(99.9%)	7円/NM <sup>3</sup> ;	4,300NM <sup>3</sup> /H	2.6億円
窒素ガス(92%)	3円/NM <sup>3</sup> ;	7,400NM <sup>3</sup> /H	1.9億円
アルゴンガス(72%)	200円/KG;	1.7トン/日	1.2億円
LNG	17円/KG;	19.6トン/日	-1.2億円
消費電力	10円/KWH;	1460KWH/H	-1.3億円
合計			21.6億円

#### 【0052】実施例2

図5は、燃料電池発電による発生炭酸ガスを分離、固定した後、これを既存のアンモニア、尿素プロセスと結合して処理する簡単なフロー図である。図5は、窒素PSAを先に行うPSAシステム組み合わせにより窒素分を分離する場合であり、アンモニア原料としては酸素PSAの排気を使用する例である。左側のブロックは燃料電

\* /NM<sup>3</sup> として、2800NM<sup>3</sup> /Hの酸素取得のために1400KW消費し、火力発電設備から約17トン/日

・輸出熱量1.9MMKCAL/Hを、たとえば燃料の燃焼で行う時の炭酸ガス放出量は、約8トン/日

・この場合、液体酸素製品が別途得られるが、1850KWの電力消費の代償として合計93トン/日の炭酸ガスが発電所から大気中に放出される。

・その上、これらの工業製品を生産する設備を独立して建設するため、その設備生産のために別途の炭酸ガスが大気中に放出される。

【0049】これに対して、本発明のシステムで消費されるエネルギーは、主として燃料電池導入空気用圧縮機と炭酸ガス液化用圧縮機に使用される電力だけである。前者は約960KW、後者は約180KWであるが、前記したように後者は発生炭酸ガスの内30%程度を大気放出する場合はほとんど不要である。炭酸ガスのすべてを固定した場合でも、合計1140KWの電力消費であり、これは火力発電設備からの炭酸ガス放出量約14トン/日に相当する。したがって、現在の各製品単独生産に比べて85%、約79トン/日の炭酸ガスが大気中へ放出されるのを防ぐことができる。

【0050】次に、参考として経済的価値(年間)の一例をあげれば以下になる。

池発電プロセスであり、右側のブロックは既存のアンモニア及び尿素プロセスを表し、上からアンモニア側改質器、シフト反応器、炭酸ガス除去、メタネータ、アンモニア合成器、そして最後のブロックが尿素合成のプロセスである。

【0053】燃料電池発電側は、実施例1と同様に51KGMO L/Hのメタンと610.5KGMO L/Hの空気

を使い5000KWの発電を行う。この際、51KMOL/Hの炭酸ガスと1.76KMOL/Hのアルゴンが本発明により分離、固定され、同時に酸素PSAから92%（ドライ濃度）窒素として、281.85KMOL/Hの窒素、24.25KMOL/Hの酸素、及び1.61KMOL/Hのアルゴンが排出される。これは窒素濃度が低いため普通は廃棄されるが、本例のようにアンモニアプロセスと結合すれば有効に処理でき、これを窒素源としてアンモニアプロセスの第一改質器後に導入する。通常のアンモニアプロセスは窒素源に空気が使用されるため、本例のように281.85KMOL/Hの窒素を使う場合には、この約1/4の酸素（75.8KMOL/H）が導入されてしまうが、この結合プロセスでは24.25KMOL/Hの酸素ですむ。この酸素分は次の第二改質器で部分燃焼に使用され炭酸ガスを生成するため、通常のアンモニアプロセスでは尿素合成に必要な炭酸ガスより過剰な炭酸ガスが生産されてしまう。

（もしコンビナートがアンモニア合成プラントしか持たない場合は、この炭酸ガスは高いコストで分離されながら廃棄、つまり大気放出されることになる。）

本例ではこのような損失を最小にできるから、燃料電池発電プロセス側で固定された炭酸ガスも含めてすべてを尿素として処理できる。

【0054】この窒素分を使って本例では495.28KMOL/H（202T/D）のアンモニアが合成され、同時にアンモニア側の改質器から198.46KMOL/Hの炭酸ガスが生成するが、上記アンモニア生産量では247.64KMOL/H（357T/D）の尿素を合成でき、そのためには他から49.18KMOL/Hの炭酸ガスを輸入できる。燃料電池発電側で分離、固定された炭酸ガスは51KMOL/Hであるから、この様にインテグレートすることによりすべての炭酸ガスを尿素として固定、処理できる。（ただし、アンモニア側の改質器加熱側から出る炭酸ガスは別である）

また、上記の酸素PSAから排出される空気には、燃料電池への送入空気に含まれる一部のアルゴン（1.61KMOL/H）が濃縮されているが、このアルゴン分はアンモニア側の合成ルーバージ処理で液体アルゴンとして回収されるメリットもある。

#### 【0055】

【発明の効果】本発明では、地球温暖化の中心物質である炭酸ガスを発電所の発生源から効率的に分離し、これを炭酸ガス製品として固定して炭酸ガスの大気中放出を減少させることができると同時に、高純度窒素ガス、高純度アルゴンガスのような有用工業製品を副産物として生産することができるので、本プロセスの具体的実施に対する経済的基盤も十分に付与される。また、この高純度窒素ガスをアンモニア合成の原料として、アンモニアプロセスを改良すると共に、合成されたアンモニアを本発明で分離、固定された炭酸ガスを使って尿素として処理できる。この場合、すべての発生炭酸ガスは尿素として固定、処理され、アンモニアプロセスの改質器加熱側から出る炭酸ガス以外は大気中に排出されない。

#### 20 【図面の簡単な説明】

【図1】LNG（液化メタン）を燃料電池発電原料とした場合の簡単なプロセスフローを示す図である。

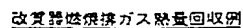
【図2】図1についての燃料改質器排ガスの熱量回収方法の一例であり、図1の左下にある排ガス処理システム内部を示す図である。なお、各ラインの中間にある四角形の内部にある数字はそのラインのストリーム番号を表し、図3及び図4で参照されている。

【図3】図1のプロセスフロー図の物質収支の表である。

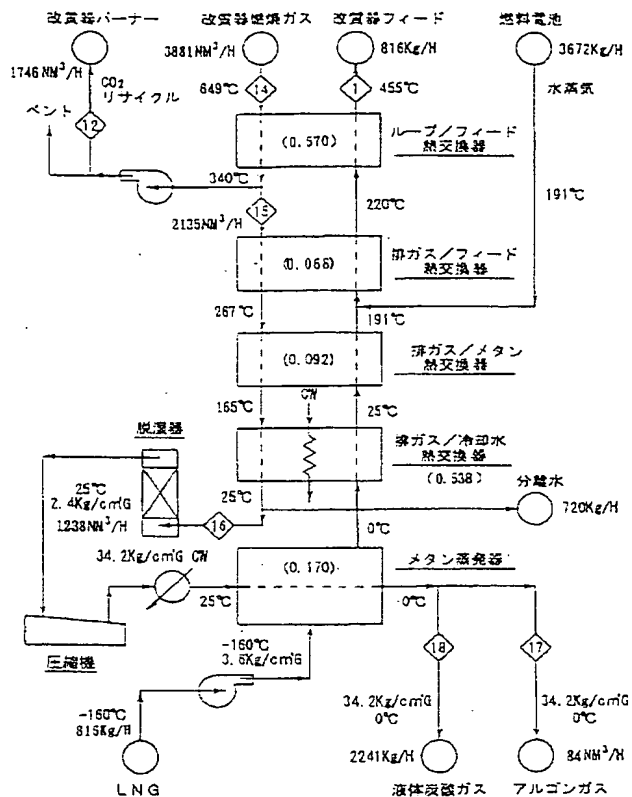
#### 30 【図4】図3のつづきの表である。

【図5】燃料電池発電プロセスとアンモニア、尿素合成プロセスを結合して、燃料電池発電側及びアンモニア、尿素合成プロセス側の両方から排出される全ての炭酸ガスを固定、処理する1方法を示す図である。

【圖 2】



( ) 内は交換熱量 (MW/KAL/H) を表す。



【図3】

表1 物質収支

単位: 流量 KGMOL/H エンタルピー及びエクセルギー MMKCAL/H 温度 °C 圧力 KG/CM <sup>2</sup> G									
		改質器		CO酸化器		燃焼型燃料電池			
番号	名称	入	出	出	水分	出	水分	空気入	空気出
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	H <sub>2</sub>	0.00	180.81	177.17	177.17	25.87	25.87	0.00	0.00
1	CH <sub>4</sub>	51.00	5.84	5.84	5.84	5.84	5.84	3.00	0.00
2	CO	0.00	19.82	3.45	3.45	3.45	3.45	0.00	0.00
3	CO <sub>2</sub>	0.00	25.34	41.70	41.70	41.70	41.70	0.18	0.18
4	H <sub>2</sub> O	204.00	132.51	117.14	34.55	34.55	2.94	7.48	158.78
5	N <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	470.66	470.66
6	O <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	126.57	50.92
7	Ar	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.63	5.63
8	TOTAL	255.00	345.31	345.31	252.82	111.52	79.80	610.53	686.18
温度と圧力									
9	TEMP.	455	550	132	84	191	51	199	191
10	PRESS.	3.5	3.5	3.3	3.2	2.5	2.5	2.5	2.5
組成 (%)									
11	H <sub>2</sub>	0.00	48.37	51.31	67.41	23.20	22.41	0.00	0.00
12	CH <sub>4</sub>	20.00	1.69	1.59	2.22	5.24	7.32	0.00	0.00
13	CO	0.00	5.74	1.00	1.31	3.10	4.33	0.00	0.00
14	CO <sub>2</sub>	0.00	7.34	12.08	15.87	37.40	52.26	0.23	0.23
15	H <sub>2</sub> O	80.00	38.66	33.92	13.18	31.07	3.59	1.23	23.14
16	N <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	77.99	68.59
17	O <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	20.73	7.42
18	Ar	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.32
熱特性									
19	ENTLPI.	13.99	16.42	15.10	14.06	1.77	3.29	0.33	2.50
20	EXERGY.	11.08	12.50	11.91	11.70	3.14	3.05	1.52	0.81
21	HEAT/F	5715	7740	7740	5891	2499	1789	13684	15380

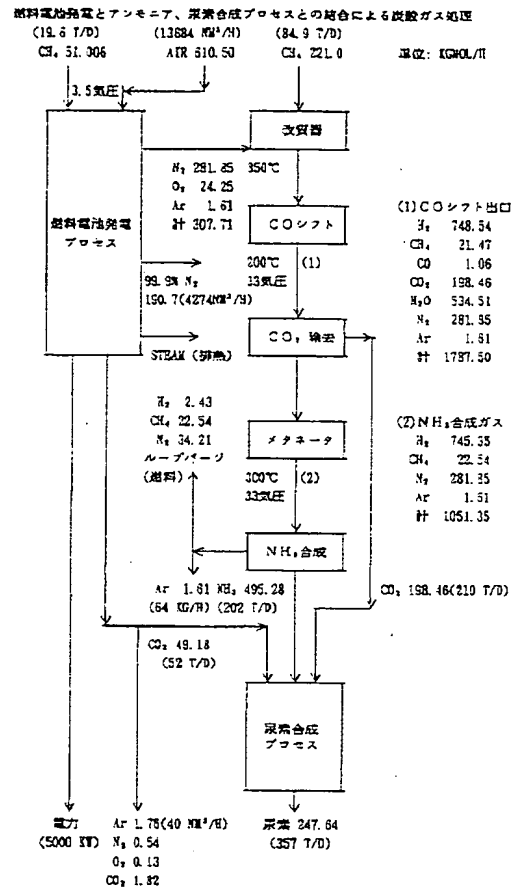
【図4】

表1 (つづき)

PSA   燃焼   パーナループ(排ガス)   水分   Ar   CO <sub>2</sub>									
		入		出		出		出	
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
番号	名称	入	出	入	出	入	出	入	出
0	H <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	25.87	0.00	0.00	0.00	0.00
1	CH <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00	5.84	0.00	0.00	0.00	0.00
2	CO	0.00	0.00	0.00	3.45	0.00	0.00	0.00	0.00
3	CO <sub>2</sub>	0.00	0.18	41.73	53.43	92.73	51.00	0.00	51.00
4	H <sub>2</sub> O	0.00	24.15	33.13	36.06	73.52	40.49	0.51	0.00
5	N <sub>2</sub>	0.68	469.98	0.56	1.24	1.24	0.58	0.68	0.00
6	O <sub>2</sub>	25.48	24.44	0.11	26.59	0.24	0.13	0.13	0.00
7	Ar	2.93	2.70	2.39	5.32	5.32	2.93	2.93	0.00
8	TOTAL	30.09	521.45	77.92	187.81	173.15	95.23	55.25	3.74
温度と圧力									
9	TEMP.	54	54	340	414	649	340	251	31
10	PRESS.	2.5	0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	34.2
組成 (%)									
11	H <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	13.77	0.00	0.00	0.00	0.00
12	CH <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00	3.11	0.00	0.00	0.00	0.00
13	CO	0.00	0.00	0.00	1.84	0.00	0.00	0.00	0.00
14	CO <sub>2</sub>	0.00	0.03	53.55	44.42	53.55	53.55	92.30	100.00
15	H <sub>2</sub> O	0.00	4.53	42.52	19.20	42.52	42.52	0.32	0.00
16	N <sub>2</sub>	2.28	90.13	0.72	0.66	0.72	0.72	1.24	18.30
17	O <sub>2</sub>	88.00	4.69	0.14	14.16	0.14	0.14	0.24	3.52
18	Ar	9.72	0.52	3.07	2.33	3.07	3.07	5.30	78.18
熱特性									
19	ENTLPI.	0.01	0.36	0.58	4.28	1.85	0.70	0.01	-0.17
20	EXERGY.	0.05	0.05	0.37	3.57	1.16	0.45	0.28	0.36
21	HEAT/F	574	11688	1746	4210	3881	2135	1238	84

単位: 流量KGMOL/H、エンタルピー及びエクセルギーMMKCAL/H、温度°C、圧力KG/CM<sup>2</sup> G

【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成9年3月27日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 燃料電池発電における炭酸ガス、窒素ガス及びアルゴンガスの回収、固定方法

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料を改質器によって水素主体ガスに改質し、この水素主体混合ガスと、別に導入された空気を別々の電極に導入することによって、空気中の酸素分と改質ガス中の水素分のみを反応させて電力を発生させる

燃料電池発電において、電力発生と同時に得られる空気極側流体である窒素濃縮ガスを冷却して水分分離後、圧力スイング（PSA）法分離装置に導入して酸素と窒素を分離し、該酸素と前記燃料電池で電力発生と同時に得られる燃料極側流体である濃縮炭酸ガス中の未反応燃料とを酸素富化燃焼させて改質器の熱源とし、該酸素富化燃焼生成物として、炭酸ガス、水蒸気、アルゴンガス及び少量の窒素の混合ガスを、この混合ガスから水蒸気分を冷却、除去して、炭酸ガスとアルゴンガス及び少量の窒素の混合ガスをとりだし、この混合ガスから炭酸ガスのみを液化分離する方法により炭酸ガスを固定し、同時に高純度アルゴンガスを分離する燃料電池発電における炭酸ガスの固定及び窒素ガス及びアルゴンガスの回収方法。

【請求項2】 空気極側流体である窒素濃縮ガスの分離を酸素PSA法で行う請求項1記載の炭酸ガスの固定及び窒素ガス及びアルゴンガスの回収方法。

【請求項3】 空気極側流体である窒素濃縮ガスの分離



を、窒素 P S A 法で高純度窒素を得、さらに分離された酸素を含むガスを酸素 P S A 法で酸素分離する請求項 1 記載の炭酸ガスの固定及び窒素ガス及びアルゴンガスの回収方法。

【請求項 4】 空気極側流体である窒素濃縮ガスに別途空気を加えた後、窒素と酸素の分離を行う請求項 1～3 いずれか記載の炭酸ガス、窒素ガス及びアルゴンガスの回収、固定方法。

【請求項 5】 燃料を改質器によって水素主体ガスに改質し、この水素主体混合ガスと、別に導入された空気を別々の電極に導入することによって、空気中の酸素分と改質ガス中の水素分のみを反応させて電力を発生させる燃料電池発電において、電力発生と同時に得られる空気極側流体である窒素濃縮ガスを冷却して水分分離後、P S A 法分離装置に導入して酸素と窒素を分離し、分離さ

れた窒素分は高純度窒素製品として取り出し、一方、前記燃料電池で電力発生と同時に得られる燃料極側流体である濃縮炭酸ガス中の未反応燃料と、前記空気極側流体から分離された酸素を含むガスと空気とから分離された酸素とを酸素富化燃焼させて改質器の熱源とし、該酸素富化燃焼生成物として、炭酸ガス、水蒸気、アルゴンガス及び少量の窒素の混合ガスを得、この混合ガスから水蒸気分を冷却、除去して、炭酸ガスとアルゴンガス及び少量の窒素の混合ガスを取りだし、前記分離された高純度窒素分はアンモニア合成工場でアンモニア合成原料として使用し、前記分離、回収された炭酸ガスを前記合成アンモニアと共に尿素工場に送り、アンモニア工場の改質器生成炭酸ガスと前記燃料電池側で固定された炭酸ガスを尿素として固定する、燃料電池発電における炭酸ガスの固定方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**